

2P12

ab initio 分子軌道法によるホスト-ゲスト相互作用の解析：
コール酸アミドによるアルコールの光学分割

○都築誠二¹、本田一匡²、三上益弘¹、油家一晃³、
渡部 毅³、久木一朗³、藤内 謙光³、宮田幹二³

¹産業技術総合研究所計算科学研究部門（〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1）

²産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門（〒305-8565 つくば市東 1-1-1）

³大阪大学大学院工学研究科（〒565-0871 吹田市山田丘 2-1）

【緒言】

胆汁酸誘導体包接化合物はアルコールをキラル認識することが知られている[1]。しかし、光学異性体による結晶中のホスト-ゲスト相互作用の違いとキラル認識の関係は明確ではない。そこで、ab initio 分子軌道法で、コール酸アミドの 2-ブタノール包接結晶におけるゲスト分子と周囲の分子との相互作用を計算し、光学異性体による相互作用エネルギーの変化を検討した。また、計算された相互作用エネルギーの変化と実験から報告されている包接結晶の光学異性体の選択性を比較した。

【方法】

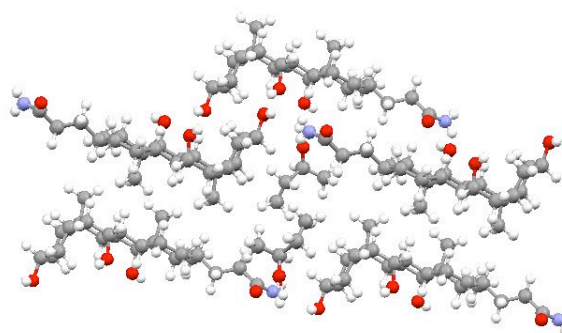
分子軌道法計算には Gaussian 03 を使い、MP2/6-311G** レベルで相互作用エネルギーを計算した。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。相互作用エネルギーの計算には結晶構造を使った。ただし、水素結合に関与しない水素原子の位置は力場計算で最適化した。

【結果と議論】

包接化合物の結晶構造を図に示す。ゲスト分子 (2-ブタノール) の周囲には7つのホスト分子 (コール酸アミド) が存在する。また、ゲスト分子どうしも隣接している。S-体、R-体のそれぞれの結晶について、ゲスト分子と周囲の分子との分子間相互作用を計算した。計算された相互作用エネルギーを合計することで、ゲスト分子の包接に伴うエネルギー変化 (包接エネルギー) を計算した。計算された包接エネルギーは S-体では -15.7

kcal/mol、R-体では -14.0 kcal/mol であった。

一方、実験からは 17%ee で S-体が優先して包接されることが報告されている。計算された S-体と R-体の包接エネルギー差 (1.7 kcal/mol) は ee の実験値から推定されるエネルギー差よりも大きい。計算は定性的には実験から報告されている光学異性体の選択性を再現している。



2-ブタノール (S 体) の包接結晶の構造

【文献】

[1] K. Kato, K. Aburaya, Y. Miyake, K. Sada, N. Tohnai and M. Miyata, *Chem. Commun.*, 2003, 2872.